

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-288856

(43)Date of publication of application : 27.10.1998

(51)Int.Cl. G03G 9/08  
 G03G 5/06  
 G03G 9/087  
 G03G 9/097  
 G03G 9/09  
 G03G 15/08

(21)Application number : 09-095423

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 14.04.1997

(72)Inventor : SAIKI SHINICHI  
 FUJITAKE NOBUTADA  
 SATO YUKIHIRO

(54) NEGATIVELY CHARGEABLE SINGLE-COMPONENT DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negatively chargeable single-component developer capable of obtaining a good-quality image.

SOLUTION: This single-component developer is prepared by incorporating a binder resin composed of a low molecular weight compound having an acid value of 3-30 mgKOH/g and a high molecular weight compound having an acid value of <3 mgKOH/g and a colorant, and the toner particles of this developer having a 50% volume particle diameter Dt50 to 5-12  $\mu$ m contain a fluidity enhancing agent and aliphatic acid metal salt particles satisfying the following expressions: Ds50/Dt50=0.6, and Ds84/Ds16=6, where each of Ds16, Ds50 and Ds84 is the diameter of the aliphatic acid metal salt particles of 84 volume %, 50 volume %, and 16 volume %, respectively.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application  
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
 of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 288856

(43) 公開日 平成10年 (1998) 10月27日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

G 0 3 G 9/08

5/06

9/087

9/097

9/09

審査請求 未請求 請求項の数 8

F I

G 0 3 G 9/08 3 7 2

5/06

15/08 5 0 7 L

9/08 3 2 1

3 4 6

O L

(全 1 2 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-95423

(22) 出願日

平成9年 (1997) 4月14日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 斉喜 晋一

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化学  
株式会社茅ヶ崎事業所内

(72) 発明者 藤武 信忠

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化学  
株式会社茅ヶ崎事業所内

(72) 発明者 佐藤 幸弘

神奈川県茅ヶ崎市円蔵370番地 三菱化学  
株式会社茅ヶ崎事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 負荷電性一成分現像剤及びそれを用いる画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 良質な画像が得られる負荷電性一成分現像剤を提供する。

【解決手段】 酸価が3～30mg KOH/gである低分子量体と酸価が3mg KOH/g未満である高分子量体とを有するバインダ樹脂と着色剤とを含有してなる体積50% D t 50が5～12μmであるトナー粒子に対して、流動性向上剤と以下の式(1)及び(2)を満足する脂肪酸金属塩粒子が添加されていることを特徴とする負荷電性一成分現像剤。

式(1)  $Ds50/Dt50 \leq 0.6$

式(2)  $Ds84/Ds16 \leq 6$

【ただし、式(1)及び(2)中、Ds16、Ds50及びDs84は、それぞれ脂肪酸金属塩粒子の体積16%径、50%径及び84%径を表す。】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸価が3～30mg KOH/gである低分子量体と酸価が3mg KOH/g未満である高分子量体とを有するバインダ樹脂と着色剤とを含有してなる体積50%径Dt50が5～12μmであるトナー粒子に対して、流動性向上剤と以下の式(1)及び(2)を満足する脂肪酸金属塩粒子が添加されていることを特徴とする負荷電性一成分現像剤。

$$\text{式(1)} \quad Ds50/Dt50 \leq 0.6$$

$$\text{式(2)} \quad Ds84/Ds16 \leq 6$$

【ただし、式(1)及び(2)中、Ds16、Ds50及びDs84は、それぞれ脂肪酸金属塩粒子の体積16%径、50%径及び84%径を表す。】

【請求項2】 前記低分子量体および高分子量体からなるバインダ樹脂がビニル系重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の負荷電性一成分現像剤。

【請求項3】 テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおいて、前記低分子量体は $1.5 \times 10^4$ 以下に少なくとも一つの分子量ピークを有し、前記高分子量体は $1 \times 10^5$ 以上に少なくとも一つの分子量ピークを有するものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第2項に記載の負荷電性一成分現像剤。

【請求項4】 前記高分子量体の酸価が実質的に0であることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第3項に記載の負荷電性一成分現像剤。

【請求項5】 低分子量体の酸価から高分子量体の酸価を差し引いた値が5以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第4項に記載の負荷電性一成分現像剤。

【請求項6】 トナー粒子100重量部に対して、前記流動性向上剤を0.05～3重量部及び前記脂肪酸金属塩粒子を0.01～3重量部含有させることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第5項に記載の負荷電性一成分現像剤。

【請求項7】 現像剤を保持するための現像スリーブと現像スリーブに押圧された層形成部材とを具備し、層形成された現像剤を感光体に現像し、前記感光体から被転写材に転写を行った後、クリーニングブレードで前記感光体のクリーニングを行う工程を含む画像形成方法において、前記現像剤として特許請求範囲第1項～第6項に記載の負荷電性一成分現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 前記感光体が有機光導電体であることを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真複写機や

レーザービームプリンタ等に用いられる負荷電性一成分現像剤及びそれを用いる電子写真画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一成分現像剤を使用すると現像装置や画像形成装置本体を小型化でき、また、これらの装置はメンテナンス性等の信頼性にも優れるという利点を有するので、低速の画像形成装置を中心に近年その採用が活発化している。前述した装置では、これらの磁性現像剤を速やかに帯電させかつ現像剤の薄層を効率よく現像スリーブ上に形成させる目的で、現像スリーブに接触させた状態で層形成部材を設けることがよく行われている。また、静電潜像を保持する感光体としては、材料の選択等により種々の電気特性が得られること、材料としての安全性が高いこと、ドラム、シート、ベルトなどへの加工が容易であること等の理由から有機光導電体(OPC)が多く使用され、現像剤転写後の残存粒子のクリーニング方式としてはポリウレタン等のゴムブレードの採用が一般的である。

【0003】 一成分現像剤としては、現像剤中に磁性材料を含有せしめた磁性一成分現像剤と磁性材料を含有しない非磁性一成分現像剤とが知られている。これらの現像剤の製造方法としては、各構成材料を混合し、熔融混練し、粉碎し、分級してトナー粒子を得るいわゆる粉碎法が主流となっている。このトナー粒子に対して、その流動性を向上させ、現像スリーブでのトナー層形成を容易にするためにシリカ微粒子などの添加剤が外添によって加えられ、一成分現像剤として調製される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 一成分現像剤での主要な課題は、以下の通りである。

(1) 高い画像濃度かつ低いカブリでしかも画像中抜けのない画質を得るために、素早い立ち上がり特性でしかも高く安定した帯電量が必要なこと。

(2) 上記の鮮明な画質を長期間維持するために、感光体へのトナー付着等による表面汚染等が発生しないこと。

(3) 一方、省エネルギー化のために、低い定着温度でも充分な定着強度が必要なこと。

【0005】 以下、これらの課題の現状について説明する。まず、現像剤粒子の帯電性の課題について述べる。本来、一成分現像剤では、その現像剤粒子の帯電機構が現像スリーブとの接触によるものであるから、キャリア粒子を有する二成分現像剤と比較して帯電のための接触機会及び接触時間とも少なく、結果として粒子当たりの帯電量は低くなり、また現像剤としての帯電量分布も逆極性部分を多く含むものにならざるを得ない。さらに、長期間使用していくと初期の帯電量が維持されずに低下するという問題もある。上記において、現像剤の帯電量が低い場合、帯電量分布の逆極性部分が多い場合は、い

ずれも得られる画像の画像濃度が低いとかカブリが顕著になるなどの問題が起こるが、最大の問題は、転写工程での現像剤粒子の転写性の悪化、具体的には転写画像の中抜けが発生しやすいことである。画像の中抜けは画像部の文字やラインを不鮮明にするので画像形成装置では致命的な問題である。さらに、長期使用で帯電量低下がありその安定性が悪い場合には、上記問題をますます助長させるといった問題がある。以上の諸問題は、近年の高画質化の市場要求に伴って現像剤粒子を小粒径化していくとますます顕在化しやすい。

【0006】これらの問題の改良のために、装置側として、現像スリーブに対して接触押圧させた層形成部材を設けることによって現像剤粒子への帯電付与能力が現像スリーブのみの場合に比べて増強されるので、相対的に現像剤粒子の帯電量は高まり逆極性部分は少なくなる。従って、画像濃度や画像の中抜けは改善される傾向となるが、長期使用における現像剤帯電量の安定性は本質的に改良されないの、長期間使用していくと画質の悪化が起こるといった問題は依然として残っている。

【0007】さらに、画像の中抜けは転写の問題であるから、転写工程での転写デバイス（コロナチャージャーやローラチャージャーなど）の出力を上げることによって中抜けを改良しようとする試みもある。しかし、この方法では、中抜けは改善されたとしても出力アップによってオゾンや $\text{NO}_x$ （窒素酸化物）などの発生が顕著になるといった新たな問題が起こる。こうした物質は、特に感光体としてOPCを用いている場合、OPC表面の酸化や異物吸着を促進させその性能を劣化させる。さらには装置系外に排出されるので、人体や環境に悪影響を及ぼす問題もある。

【0008】次に、現像剤粒子による感光体上の汚染の問題について述べる。感光体は現像剤を介在するクリーニングブレードとの継続的な摺擦によって表面の磨耗及び研磨筋が発生し易い。感光体が有機光導電体（OPC）の場合は、その表面が有機高分子材料で構成されており、硬度が小さいので特に発生しやすい傾向にある。場合によっては、その研磨筋に現像剤が擦り込まれて点状やフィルム状の欠陥が感光体上に発生する。このような表面の劣化は、感光体の電気特性の著しい低下要因となるし、得られる画像に致命的な汚染が生じることも散見される。

【0009】また、一成分現像剤では、現像スリーブ上での均一な層形成等のためにその流動性が重要である。従ってトナー粒子には、流動性向上剤としてシリカ微粒子などの無機物微粒子を初めとする流動性向上剤が外添されるケースが多い。こうした無機微粒子は、硬度が大きくしかもその形状が不定形状で角張りがあるものが多いから、それらが感光体を傷つけ、そこを起点に現像剤の固着や融着が起こって画像の汚染を引き起こす。さらに、こうした微粒子は、通常、極めて微細な粒子である

から、トナー粒子から脱落したり、トナー粒子表面に埋め込まれたりなどして刻々とトナー粒子表面での存在量に変化して、現像剤として経時的な帯電性の変動を招き、得られる画質の安定性に欠けるという問題も内包している。

【0010】次に、現像剤の定着性について述べる。近年、省エネルギーの観点から、それに対応した各種熱定着方式が活発に提案され、実用化されている。一般に、画像の定着性向上という観点からは、これらの定着方式単独ではなく、それらに適合した現像剤との関連で議論されるべきである。そういう意味で、現像剤側での改良としては、バインダ樹脂製造時にカルボン酸等の酸基を有する重合性のモノマーを構成成分とし、所定の酸価を有するようにすることによって、熔融時の紙への浸透性や接着性に効果が見られるようになり、定着強度を増す作用が期待できるので有用である。また、これらの酸価を有する樹脂は、一般に負帯電性を高める作用があるので、負荷電極性の現像剤の帯電性の安定化にも寄与するという利点もある。しかし、一方で、これらの酸基は親水基であるから、高湿環境では現像剤に水分が吸着して電荷のリークを起こしやすい。その結果、そういった環境では帯電性が安定せずに、画像の中抜けの増加や画像濃度の低下を招くという問題が以前として存在する。この改良が必要である。

【0011】このように、一成分現像剤においてはまだまだ改良すべき課題が残っており、各々の課題についてはそれぞれ個別に提案もなされているが、上記した課題を総合的に解決するような提案はなされていないのが現状である。しかも装置側での対策には限界があり、現像剤としての対策が望まれていた。本発明は上記した現状に鑑み、その課題を解決すべくなされたものであって、その目的は、画像の中抜けがない良好な画質が得られる負荷電性一成分現像剤及び画像形成方法を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、画像濃度が高くカブリが少なく、シャープネスに優れた良好な画質が得られる負荷電性一成分現像剤及び画像形成方法を提供することにある。本発明の他の目的は、トナー飛散のない負荷電性一成分現像剤及び画像形成方法を提供することにある。本発明の他の目的は、感光体特にOPCへの現像剤の固着や融着現象による汚染のない負荷電性一成分現像剤及び画像形成方法を提供することにある。

【0013】本発明の他の目的は、各種の温度及び湿度の組合せ環境条件下でも画質変化が少ない負荷電性一成分現像剤及び画像形成方法を提供することにある。本発明の他の目的は、長期あるいは連続使用時においても画像濃度や画質劣化の少ない耐久性、信頼性の高い負荷電性一成分現像剤及び画像形成方法を提供することにある。本発明の他の目的は、少ないトナー消費量で十分な画質が得られる負荷電性一成分現像剤及び画像形成方法

を提供することにある。

#### [0014]

【課題を解決するための手段】本発明者らはかかる目的を達成すべく鋭意検討した結果、高酸価の低分子量体及び低酸価の高分子量体とを有するバインダ樹脂と帯電制御剤とからなるトナー粒子と流動性向上剤と特定の粒度分布を有する脂肪酸金属塩粒子とを含む負荷電性一成分現像剤及びそれを用いる画像形成方法により、上記目的が満足されることを見出し本発明に到達した。

【0015】すなわち、本発明の要旨は、酸価が3～30mg KOH/gである低分子量体と酸価が3mg KOH/g未満である高分子量体とを有するバインダ樹脂と着色剤とを含有してなる体積50%径Dt50が5～12μmであるトナー粒子に対して、流動性向上剤と以下の式(1)及び(2)を満足する脂肪酸金属塩粒子が添加されていることを特徴とする負荷電性一成分現像剤に存する。

$$\text{式(1)} \quad Ds50/Dt50 \leq 0.6$$

$$\text{式(2)} \quad Ds84/Ds16 \leq 6$$

〔ただし、式(1)及び(2)中、Ds16、Ds50及びDs84は、それぞれ脂肪酸金属塩粒子の体積16%径、50%径及び84%径を表す。〕

【0016】また、現像剤を保持するための現像スリーブと現像スリーブに押圧された層形成部材とを具備し、層形成された現像剤を感光体に現像し、前記感光体から被転写材に転写を行った後、クリーニングブレードで前記感光体のクリーニングを行う工程を含む画像形成方法において、前記現像剤として前記負荷電性一成分現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法に存する。

#### [0017]

【発明の実施の形態】本発明に用いられるトナーは、粉砕法、重合法等で得られる。前記トナー構成成分のうち、バインダ樹脂としては、高酸価の低分子量体と低酸価の高分子量体とを併せ持つ樹脂が用いられる。通常、樹脂全体の酸価を3～30mg KOH/g程度とすれば、それ以外の範囲に比べて、現像剤として安定した帯電性を有するようになるので好ましい。酸価が3～30mg KOH/gの樹脂としては、酸価が3未満またはなしのバインダ樹脂を用いたトナーは特に画像濃度が低下しやすく、画像上好ましくない。逆に30を超えると、特に高温下での吸湿性が増大し、画像濃度低下や濃度ムラが顕著になるなどの問題が生ずる。よって、環境変化にも影響されない安定した画像品質を得るには、前記のごとく酸価が3～30mg KOH/gであることが好ましい。

【0018】また、前記した樹脂の酸価の中でも、低温定着性や定着強度といった定着性能の面からは、その酸価の大部分を樹脂中の低分子量体に持たせるようにすれば望ましい結果が得られる。高分子量体の酸価を高くする場合でも定着強度は良くなる傾向だが、定着ローラ清

掃部材（たとえばクリーニングローラなど）へのトナーへの堆積が顕在化し、定着紙の裏を汚染するという問題がある。以上から、低分子量体の酸価を3～30mg KOH/gとし、高分子量体の酸価を3mg KOH/g未満とするのが最適な定着性能が得られるので好ましい。さらに低分子量体の酸価から高分子量体の酸価を差し引いた値を5以上とすると上述の効果がより一層発揮され好ましい。

【0019】また、その際、テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフにおいて、 $1.5 \times 10^4$ 以下に少なくとも一つの分子量ピークを有する低分子量体と $1 \times 10^5$ 以上に少なくとも一つの分子量ピークを有する高分子量体とを有する構成とするのが好ましい。低分子量体の分子量ピークが上記範囲であれば、熔融時の粘度が充分低くなるので高い定着強度が得られる傾向にあるし、高分子量体の分子量ピークが上記範囲であれば、熔融時の望ましい弾性が得られるので、定着オフセット現象が発生しない。

【0020】本発明においては、樹脂の酸価は低分子量体に付与するのが好ましいので、高分子量体の酸価は前記範囲の低い値とするのが好ましく、より好ましくは実質的に0にするのが望ましい。ここで、酸価が実質的に0というのは、酸価を与えるようなモノマーを含有しないことにより、実測された酸価が0ないしはごく軽微な値であることを示す。ここで、酸価とは、樹脂1g中に含有される酸分を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数をいい、JIS K0070に記載される方法により測定される。

【0021】樹脂の種類としては、公知の各種のものが使用できるが、中でもビニル系重合体、更にはビニル系共重合体が好ましい。粉砕法によるトナー粒子の製造の場合には、熔融混練時の原料樹脂として上記酸価の範囲にある樹脂を用いればよく、重合法による場合には、単量体組成を上記酸価となるように選択すればよい。以下粉砕法に即して説明する。

【0022】ビニル系共重合体の例を述べる。低分子量体または高分子量体を与えるビニル系共重合体は、1種または2種以上のビニル系モノマーとこれらビニル系モノマーと重合可能な酸とを共重合せしめて得られる。まず、重合可能な酸とは、構造式中に例えば二重結合等の重合可能な結合を有する公知の酸モノマーであればいずれであってもよいが、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類、 $\alpha$ -クロロアクリル酸、 $\alpha$ -ブロムアクリル酸等の置換モノカルボン酸類、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノブチル等の不飽和ジカルボン酸類、それらの無水物またはそれらのハーフエステル類等が挙げられる。

【0023】本発明に用いられるビニル系モノマーとは、構造式中に式 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ で表される重合可能なビニル結合を有するものである。このようなビニル系モ

ノマーとしては、例えばスチレン、クロルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどのモノカルボン酸エステル類；塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルナフタリン類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリデンなどのN-ビニル化合物などが挙げられ、これらの1種または2種以上がビニル系モノマーとして用いられる。

【0024】これらの中でも、スチレン系共重合体、スチレン-アクリル系共重合体、スチレン-メタクリル系共重合体となるようなモノマーの組合せが好ましい。また、ジビニルベンゼン等の公知の架橋性モノマーで架橋された共重合体であってもよい。低分子量体または高分子量体は、1種または2種以上のビニル系モノマーは重合可能な酸と共に溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法などによりそれぞれ重合され、樹脂製造中または製造後に混合される。このとき、低分子量体を構成する重合体が3~30mg KOH/gの酸価を有し、高分子量体が3mg KOH/g未満の酸価となるように配合比を定める。配合比は、用いるモノマーの種類及び数等により定まり、一律に定めることはできないが、合成されたそれぞれの重合体が前記の酸価を有するように定めればよい。低分子量体と高分子量体の重量比率は、20~80:80~20とするのがよい。

【0025】また、本発明で利用できるポリエステル樹脂としては、多価アルコールと多塩基酸とからなり、必要に応じてこれら多価アルコール及び多塩基酸の少なくとも一方が3価以上の多官能性成分（架橋成分）を含有するモノマー組成物を重合することにより得られる。以上において、ポリエステル樹脂の合成に用いられる2価のアルコールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどのジオール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールAやポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどのビスフェノールAやそのアルキレンオキシド付加物、その他を挙げることができる。これらのモノマーのうち、特にビスフェノールAアルキレ

ンオキシド付加物を主成分モノマーとして用いるのが好ましく、中でも一分子当たりのアルキレンオキシドの平均付加数が2~7の付加物がより好ましい。

【0026】ポリエステルの架橋化に關与する3価以上の多価アルコールとしては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、蔗糖、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン、その他を挙げることができる。

【0027】一方、多塩基酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステル、またはn-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸などのアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、その他の2価の有機酸を挙げることができる。

【0028】ポリエステルの架橋化に關与する3価以上の多塩基酸としては、たとえば1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシ-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ（メチレンカルボキシ）メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、およびこれらの無水物、その他を挙げることができる。

【0029】これらの低分子量体または高分子量体を与えるポリエステル樹脂は、通常の方法にて合成することができる。具体的には、反応温度（170~250℃）、反応圧力（5mmHg~常圧）などの条件をモノマーの反応性に応じて決め、所定の物性が得られた時点で反応を終了すればよい。低分子量体または高分子量体は、樹脂製造中または製造後に混合される。これらの樹脂の酸価を制御するには、公知の方法に従って、使用する酸モノマーの種類や使用量を適宜定めればよい。低分子量体と高分子量体の重量比率は、20~80:80~20とするのがよい。

【0030】なお、本発明におけるテトラヒドロフラン可溶分とは、テトラヒドロフランに1重量%になるようにバインダ樹脂、またはトナー中のバインダ樹脂を加え、25℃で8時間強く攪拌した後に濾過された成分と定義できる。該可溶分は全体中の30重量%以上、中でも特に60重量%以上、さらには75重量%以上であるのが好ましい。

【0031】本発明において、上記の方法で得られた可溶分の重量平均分子量及び分子量ピークを測定するには、公知の通常の方法が用いられる。例えば、以下のよう通常にゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）における適正な方法が用いられる。

#### 1. 測定条件

温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン

流速：0.5ml/min.

試料濃度：0.1重量%

試料注入量：100μl

#### 【0032】2. カラム

$1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^6$  の分子量領域を適正に測定するために使用するカラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせたものを用いる。本発明の測定に際しては、東ソー（株）製のGMHXL（30cm×2本）を用いた。

#### 3. 検量線

検量線作成に当たっては、標準ポリスチレンを用いて行う。標準ポリスチレンとしては、たとえばPressure Chemical Co. 製あるいは東ソー

（株）製のたとえば分子量が $6 \times 10^2$ 、 $2.8 \times 10^3$ 、 $6.2 \times 10^3$ 、 $1.03 \times 10^4$ 、 $1.67 \times 10^4$ 、 $4.39 \times 10^4$ 、 $1.02 \times 10^5$ 、 $1.86 \times 10^5$ 、 $2.2 \times 10^5$ 、 $7.75 \times 10^5$ 、 $1.26 \times 10^6$  のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレンを用いるのが適当である。

#### 4. 検出器

検出器としてはRI（屈折率）検出器を用いる。

【0033】着色剤としては、従来から用いられるものであれば任意の適当な顔料や染料が使用できる。例えば、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、アルミナホワイト、炭酸カルシウム、紺青などの無機顔料、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料などの有機顔料、アントラキノン染料、ローダミン染料等の染料などを単独または適混合して用いる。

【0034】本トナーに用いる帯電制御剤としては、負荷電極性を得るための負の帯電制御剤であり、たとえば特公平3-37183号公報、特公平2-16916号公報等に記載の含金属アゾ染料や特昭55-42752号公報等に記載のサリチル酸類金属錯体、特開昭63-163374号公報等に記載のサリチル酸類金属塩、特開平5-119535号公報等に記載の金属元素を含有しないカリックスアレン化合物などが挙げられる。上記した帯電制御剤をトナーに含有させる方法としては、トナー内部に添加する方法と外添する方法とがある。内添する場合、これらの化合物の使用量は、前記バインダ樹脂100重量部に対して、通常0.05～20重量部がよく、より好ましくは0.1～10重量部の範

囲が望ましい。また、外添する場合には、樹脂100重量部に対して0.01～10重量部が好ましい。

【0035】一成分磁性現像剤を得るためには磁性材料が添加されるが、この種のものとしては、プリンタ、複写機等の使用环境温度（0～60℃付近）において、フェリ磁性あるいはフェロ磁性を示す強磁性物質であって、たとえばマグネタイト（ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ）、マグヘマタイト（ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）、マグネタイトとマグヘマタイトの中間体、フェライト（ $\text{MxFe}_{3-x}\text{O}_4$ 、式中MはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Mg、Zn、Cd等あるいはその混晶系）等のスピネルフェライトや $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等の六方晶フェライト、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 等のガーネット型酸化物、 $\text{CrO}_2$ 等のルチル型酸化物、Fe、Mn、Ni、Co、Cr等の金属やその他の強磁性合金などのうち、0～60℃付近でフェロ磁性あるいはフェリ磁性を示すものなどが挙げられ、これらは単独で使用するに限らず、2種以上併用することもできる。中でもマグネタイト、マグヘマタイト、マグネタイトとマグヘマタイトの中間体等が好ましく、特に好ましくはマグネタイトである。磁性粉の添加量は、現像方式やトナー粒径により著しく異なるが、一般的にはトナー総重量中の10～80重量%、より一般的には25～60重量%分散含有させる。

【0036】この他、熱特性や物理特性を改良する目的でトナー中に内添しうる助剤としては、公知のものが使用可能であるが、例えば、離型剤としてポリアルキレンワックス、パラフィンワックス、高級脂肪酸、脂肪酸アミド等が挙げられる。その添加量は、バインダ樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましい。粉砕法によるトナー粒子の製造方法の概略を以下に記す。まず、トナーの構成材料であるバインダ樹脂、着色剤、帯電制御剤等を所定割合で配合して混合する。この際の装置としては、Vブレンダー、ボールミル等の重力落下式混合機やヘンシェルミキサー（三井三池化工機社製）、スーパーミキサー（カワタ社製）等の高速流動式混合機等が使用される。

【0037】混合の後、混合物を熔融混練する。熔融混練工程で使用される装置としては、2本あるいは3本ロール、バンバリーミキサー、一軸あるいは二軸押し出し機等が挙げられる。この工程において、バインダ樹脂との相溶性を有する成分は樹脂と溶融し、また、バインダ樹脂との相溶性を有しない帯電制御剤等の成分は、溶融した樹脂に分散される。次に上記熔融混練物を冷却固化させた後、粗粉碎、微粉碎および分級の各工程を経てトナー粒子が製造される。粗粉碎にはハンマーミル、カッターミル等が、微粉碎には高速回転式微粉碎機等の機械式粉碎機や衝撃型ジェットミルや流動層式ジェットミル等のジェット粉碎機等が用いられ、分級には強制うず型遠心分級機や慣性分級機等が用いられる。

【0038】本発明の現像剤に係わるトナー粒子は、粉



砕・分級後にその体積50%径D<sub>t</sub>50が5~12μmであれば、高画質の画像が得られるので好適である。5μm未満の場合、トナー飛散が激しく、得られる画像のカブリが悪化するので好ましくなく、また12μmを超える場合には得られる画像のシャープネスが低下する傾向を示すので好ましくない。

【0039】粒子径の測定は、レーザー回折式粒度分布測定システムHeros&Rodas（独SYMPATEC社製）で以下の条件で行うのがよいが、他にコールタカウンタ（米Coulter社製）を用いて行ってもよい。

分散方式：流動式分散ユニット

分散空気圧：2bar

レンズ焦点距離：100mm

測定時間：3秒

【0040】本発明の一成分現像剤は、これらのトナー粒子と流動性向上剤と脂肪酸金属塩粒子とから成る。本発明に係わるトナー粒子には流動性向上剤が外添される。流動性向上剤としては、例えばシリカ、アルミナ、チタニア等の無機酸化物類微粒子、ポリメチルメタクリレート、テフロン、シリコン樹脂などの樹脂ビーズ類等が挙げられる。本発明においては、シリカ、アルミナ、チタニアの中から選ばれる少なくとも1種であるのがより好ましく、特に全部がシリカ微粒子であるのが最も望ましい。さらに、シリカ微粒子等の流動性向上剤のBET比表面積は10~400m<sup>2</sup>/gであるのがこのましい。また、粒子形状は球状であるのが望ましい。本発明に係わるシリカ微粒子等の流動性向上剤は、その製法が乾式法または湿式法いずれであってもよい。また、その表面が疎水化処理されているものが望ましい。疎水化処理剤の具体例としてはヘキサメチルジシラザン、シリコンオイルが挙げられ、その中から選ばれる少なくとも一種の物質で疎水化処理されているのが好適である。一方、例えば、疎水化処理剤としてジメチルジクロルシランで処理されている場合、得られる流動性向上剤は、粗大な凝集物が残存しやすい傾向にあり、感光体傷を誘発する要因となるので好ましくない。

【0041】本発明において、脂肪酸金属塩粒子の粒子径は以下の式（1）及び（2）を満足するものである。

$$\text{式（1） } D_{s50}/D_{t50} \leq 0.6$$

$$\text{式（2） } D_{s84}/D_{s16} \leq 6$$

ただし、式中、D<sub>t</sub>50はトナー粒子の体積50%径を表し、D<sub>s</sub>16、D<sub>s</sub>50及びD<sub>s</sub>84は、それぞれ脂肪酸金属塩粒子の体積16%径、50%径及び84%径を表す。

【0042】従来から、脂肪酸金属塩は電子写真プロセスにおける接触摺擦工程に（感光体とクリーニングブレード等）において、その減摩作用により摺擦をスムーズにして粒子の摩擦熱等による付着の防止に効果のあることが知られていた。本発明者らは、上記式（1）及び

（2）を満たす特別な粒度分布を有する脂肪酸金属塩粒子を採用すれば、特に一成分系の現像剤において、上記の作用の他にトナー粒子の帯電性を高め、帯電量分布の逆極性部分を減らし、しかも帯電性の長期安全性も改善することにより画像の中抜けをはじめとする画質要求項目を改良する作用があることを知得した。これらは、酸成分含有樹脂の高湿下での帯電不良などの課題をも改善する。

【0043】上記の粒子径及び粒度分布の測定は、前記した装置、条件で行うのが望ましい。本発明に係わる脂肪酸金属塩粒子は、上記式（1）及び（2）で示されるように、粒子径が小粒径でしかもその粒度分布の範囲が狭いことを特徴とする。式（1）において、D<sub>s</sub>50/D<sub>t</sub>50の値が0.6を超えて大きい場合には、脂肪酸金属塩粒子の粒径はトナー粒子の粒径に近づくか、それ以上に大きくなることを意味するので、こうした大粒子は現像剤中から脱落して系外に飛散しやすくなり装置を汚染するばかりか、画像上に大粒状のカブリとして検出されるようになるので好ましくない。また、式（2）において、粒子の粒度分布の幅を表すD<sub>s</sub>84/D<sub>s</sub>16が6を超えて大きい場合には、粒子の粒度が不揃いなので現像剤の帯電性を長期にわたって安定に保つことが困難となり、画質の変動を抑制できない。好ましくはD<sub>s</sub>50/D<sub>t</sub>50 ≤ 0.5、D<sub>s</sub>84/D<sub>s</sub>16 ≤ 4である。なお、脂肪酸金属塩粒子の粒度分布は一山分布であるのが望ましい。

【0044】本発明に用いられる脂肪酸金属塩粒子の脂肪酸としては、酪酸、吉草酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸及びモンタン酸等の一価の飽和脂肪酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸及びセバシン酸等の多価の飽和脂肪酸、クロトン酸及びオレイン酸等の一価の不飽和脂肪酸、並びにマレイン酸及びシトラコン酸等の多価の不飽和脂肪酸を挙げることができ、本発明には8~35個の炭素元素を有する飽和または不飽和の脂肪酸の金属塩粒子が好ましく使用できるが、特にステアリン酸金属塩粒子が望ましい。金属塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、銅、ルビニウム、銀、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケルの塩及びその混合物を含むがこれらには制限されない。上記した中でも、脂肪酸としてはステアリン酸がより望ましく、金属としては亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムの中から選ばれるものがより望ましい。その中でも、特にステアリン酸亜鉛を用いるのが最適である。

【0045】トナー粒子への流動性向上及び剤脂肪酸金属塩粒子の添加の方法は、高速流動式混合機等を用いて外添するのが好ましい。また、必要に応じてこれらの添加剤を事前に個別あるいは混合して解砕して、粗大凝集物を除去してトナー粒子に外添してもよい。これらの粒



子の添加量は、トナー粒子100重量部に対して、脂肪酸金属塩粒子を0.01~3重量部、より好ましくは0.03~1重量部添加させ、流動性向上剤を0.05~3重量部、より好ましくは0.1~2重量部添加させるのがよい。

【0046】本発明に用いる一成分現像剤は磁性一成分方式または非磁性一成分方式のいずれであってもよい。また、カラー一成分現像剤として用いるのにも好適である。以下、図1を例に本発明の画像形成方法を説明する。本図は非磁性一成分現像剤を用いる場合の例である。本発明に用いられる現像スリーブ1は、通常、円柱状あるいは円筒状の形態の表面を現像剤を担持する表面として用いる。材質は弾性体、剛体どちらでもよいが、感光体と現像スリーブとが非磁性現像剤を介在して接触する、いわゆる接触現像方法においては弾性体を用いる方法が一般的である。また磁性現像剤を用いる場合は、マグネットを内包する金属製の剛体スリーブを用いるのが通例である。現像スリーブの表面は現像剤6の搬送性を上げる目的で適度な表面粗さを与えてもよい。またトナー粒子との適度な摩擦帯電が得られるような材質を考慮しなければならない。非磁性一成分接触型現像の場合、弾性体の現像スリーブの一般的な形態としては、導電性ゴムローラ（NBRゴム、シリコンゴムなどに導電性粒子を分散含有させたものなど）を用いる。導電性ゴムの表面に誘電体層を設ける場合もある。

【0047】本発明に用いられる現像層形成部材2は、角棒状の剛体、突起状の弾性体、板バネ状等のものの面や先端を利用するもの、ローラ、その他、あるいはそれらの複合型など各種が挙げられる。層形成部材2はそれ自身の弾性力あるいは現像スリーブ1の弾性力あるいは外部からの力あるいはそれらの複合力によって、現像スリーブ1に直線上に押圧されている。層形成部材2の電気特性については、絶縁性のもの、導電体のものに電圧を印加する場合、あるいは導電体ではあるが電氣的にはどこにも接続されずにフロートになっているものなど各種であるが、絶縁体の場合や導電体でも電氣的にフロートである場合、つまり層形成部材2と現像スリーブ1との間に電圧を印加しない場合には逆帯電トナーによるカブリが発生しやすく、そうした場合、本発明は顕著に効果を発揮する。現像スリーブ1をこの直線上押圧に対して直角方向に摺るように相対移動させることにより現像剤粒子は押圧部を押し広げながら通過し、現像スリーブ1上に均一に塗布されて現像剤層を形成する。この押圧部の形態、圧力、組成、印加電圧によって、現像剤層厚、トナーの帯電量はコントロールされる。大局的には圧力が大きいほど塗布される現像剤層厚は薄く帯電量は高くなるが、形態、圧力、組成、印加電圧については複雑な物理、化学の現象となるので一概には議論できない。

【0048】静電潜像を保持する感光体3は、その表面

に静電荷分布による静電潜像パターンを形成する。本発明の画像形成方法では、感光体3としてOPCが用いられる。その一般的な形態はアルミなどの金属製の円筒または薄膜からなる導電性基材表面にポリカーボネート樹脂やアクリル樹脂等を含む有機感光材料を塗布して用いる。感光層の比誘電率は1~5程度であり、層厚10~50μm程度で使用されるのが一般的である。

【0049】画像形成の工程は、一般に用いられているゼログラフィの原理に従い、コロナチャージャーや接触型のローラ方式やブラシ方式等の感光体帯電部材7によって均一帯電され、ランプやレーザー光等による露光の手順などを経て感光体3上に静電荷分布の潜像を形成する。このときの感光体3上の最大電位が、導電性基材を基準に絶対値で100~1200V程度、より好ましくは300~900V程度になるようにコントロールされる。

【0050】一方、現像スリーブ1には前述のごとく、現像剤層形成部材2によって現像剤6を塗布する。現像スリーブ1と層形成部材2の間には、特に電圧をかけない場合、短絡して同電位とする場合、50.0V以下程度の電圧をかける場合などがある。また、現像スリーブ1の相対的移動方向の現像剤層形成部材2より上流側に接触部材4を設けてもよい。接触部材4としては、現像剤6が自重と流動性によって現像スリーブ1に付着する力に加え積極的に現像剤6が現像スリーブ1に向かうものを用いる。例えば、スポンジ状やブラシ状の部材に現像剤6を含ませて現像スリーブ1に摺り付ける方法が用いられる。このときの摩擦を利用して現像剤6の摩擦帯電を促進してもよい。この接触部材4に導電性の材料を用いて、現像剤6が現像スリーブ1へ向かう静電気力を与えるように現像スリーブとの間に電圧をかけてもよい。また一般的にはローラ状のエンドレスな現像スリーブ1が用いられるので、感光体3への現像を終えた残りの現像剤が付着した現像スリーブ1がこの接触部材4の部分に戻ってくるので清掃手段を兼ねさせることもできる。その効果を積極的に利用したい場合には、逆に現像剤6が現像スリーブ1から離れる方向に力が加わるように電圧をかけてもよい。また、清掃と供給を兼ねる場合は現像剤6の帯電を上げる目的で交番電界を印加してもよい。

【0051】しかしながら、装置の低価格化を図る上では、現像スリーブ1と接触部材4との間に電圧を印加しない方法が好ましく、さらには接触部材4自体を使用しない方が好ましい。この場合には、トナー粒子の摩擦や電荷注入による帯電の機会が減少するため、画像中抜けやカブリなどの悪しき現象が発生しやすい。こうした場合に本発明は顕著な効果を発揮する。また、図1~2のような形態の現像器を用いる場合、現像スリーブ1の下方間隙より現像剤6が漏れる恐れがあるため、現像剤漏れシール部材5を付けることが一般的である。

【0052】以上の工程により、現像剤層を形成した現像スリーブ1と潜像を形成した感光体3とを対向させ、現像剤6中の少なくともトナー粒子を転移させ潜像を顕像化する。この際、飛翔現像等の非接触現像においては、50～500 $\mu$ mの間隙を形成させ静電気力で転移させる。接触現像の場合は、現像剤層を介して押圧され、潜像パターンに見合ったトナー粒子が静電気力で転移される。トナーを転移させたい潜像電位と白地としての潜像電位との間の電位に現像スリーブ1の電位を保つ方法が一般的である。

【0053】潜像パターンに転移したトナーは、通常の複写機やレーザープリンタの場合、転写部材8によって紙やフィルムなどの被転写材へさらに転写される。この転写工程においては、被転写材を感光体に接触させて、背面よりコロナ放電により電荷を与える方法や導電性の転写ローラを押圧し電圧を印加する方法などが一般的である。ローラ転写等の圧力を加える転写工程の場合、画像中抜けが発生しやすい。その場合、本発明は顕著に効果を発揮する。

【0054】転写工程の後に、感光体上に残存する粒子の除去が感光体に当接するポリウレタン等のクリーニングブレード9での摺擦によって行われる。この際、OPC感光体を用いると、クリーニング不良や感光体表面の研磨傷、さらには感光体への粒子の付着・固着が起きや\*

\*すく、そういった現象は画像上に致命的は欠陥として現れる。OPC感光体とブレードクリーニングを組み合わせで行った場合のこうした問題の発生機構としては以下のように推定される。すなわち、OPC感光体はその表面が高分子材料等を主体とするものである。このような高分子材料等は、その硬度が低いので粒子を介在するクリーニングブレードとの継続的な摺擦によって、その表面に擦り傷、研磨傷がでやすく、また、それらの傷状欠陥にトナー粒子等が摩擦熱で擦り込まれて点状やフィルム状の融着現象が発生するために画像上の汚れとして検出されるものと考えられる。本発明はこのような現象に対して顕著な改良効果を発揮する。さらに、被転写材上の現像剤像は、熱ロール方式の熱定着機10を通過することによって、被転写材上に熱融着して、固定化される。

#### 【0055】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中に、単に「部」とあるのはいずれも「重量部」を表す。

#### 樹脂例

#### 【0056】

#### 【表1】

表1 樹脂例の一覧

樹脂例、 名称	モノマー組成 (重量比)	酸価 (mgKOH/g)	GPCピーク 分子量
樹脂例A 低分子量体	St/n-BA/MA=74/24/2	12	$1.0 \times 10^4$
樹脂例B 低分子量体	St/n-BA/MA=74/24/1	6	$1.0 \times 10^4$
樹脂例C 低分子量体	St/n-BA=76/24	0	$9.0 \times 10^3$
樹脂例D 高分子量体	St/n-BA/MA=74/24/2	12	$2.3 \times 10^5$
樹脂例E 高分子量体	St/n-BA=76/24	0	$2.5 \times 10^5$

表中のモノマーの記号の説明

St : スチレン

n-BA : n-ブチルアクリレート

MA : メタクリル酸

#### 【0057】実施例1

以下に示す配合比により負帯電極性の非磁性一成分現像※

樹脂例A

70部

樹脂例E

30部

帯電制御剤 クロム合金アゾ染料

2部

(ボントロンS-34、オリエント化学社製)

低分子量ポリプロピレン

3部

(ビスコール550P、三洋化成社製)

※剤を作製した。

【0058】製造は、上記の原材料を高速流動式混合機

ミルで粗粉碎し、機械式粉碎機クリプトロン(川崎重工

で混合し、2軸押し出し機で熔融混練した後、ハンマー

50社製)で微粉碎した後、ジグザク分級機(アルピネ社

製)で分級した。トナー粒子の平均粒径 $D_{t50}$ は $10.0\mu\text{m}$ であった。このトナー粒子100部に対して、平均粒径 $D_{s50}$ が $2.9\mu\text{m}$  $D_{s84}/D_{s16}$ が2.8であるステアリン酸亜鉛粒子0.3部とヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された平均一次粒子径が約 $10\text{nm}$ のシリカ微粒子0.6部とを高速混合機で外添して、負荷電性現像剤を得た。トナー粒子とステアリン酸亜鉛粒子の各粒度分布はHeross & Rodosシステムで測定した。

【0059】実写評価装置として、市販の非磁性一成分現像方式を採用したプリンターを改造して用いた。なお、感光体は表面層にポリカーボネート樹脂が含有される直径 $30\text{mm}\phi$ のドラム状の積層型OPCを用い、クリーニング部材としてウレタンゴムのクリーニングブレードを感光体に接触押圧させた。また、現像装置は導電性ゴムからなる現像スリーブに対して、ウレタンゴム製のブレード(現像剤層形成部材)を押し当てるようにした。一方、定着機は熱ローラ方式であり、上ローラ(トナー接触面)がフッ素系樹脂で表面が形成され、下ローラはシリコン樹脂で表面が形成されており、上ローラには定着ランプが内蔵されていてローラ表面を約 $160^\circ\text{C}$ に制御している。

【0060】次いで、この現像装置に約6000枚の印字が可能となるよう前記現像剤を一定量供給する。評価方法は、上記プリンターを温度 $25^\circ\text{C}$ 、相対湿度55%の常温常湿雰囲気(注)に設置し、連続実写により行ったところ、その評価結果は優秀であり、7000枚の実写を通じて画像中抜け、画像濃度、カブリ等の画質は優秀であり、トナー飛散も問題なく良好であった。また、OPC上でのクリーニング不良や現像剤粒子等の融着現象が見られず、耐久性も十分であった。定着後の画像ベタ部の折り曲げ前後の画像濃度差を見て定着強度を判断したが、ほとんど変化がなく良好であり、また、オフセット現象も発生しなかった。

【0061】一方、本現像剤及びプリンターを温度 $35^\circ\text{C}$ 、相対湿度85%の高温高湿条件に持ち込み、同様の連続実写を行ったが、常温常湿環境での結果とほぼ同等の結果を得た。さらに、本現像剤及びプリンターを温度 $10^\circ\text{C}$ 、相対湿度20%の高温高湿条件に持ち込み、同様の連続実写を行ったが、常温常湿環境での結果とほぼ同等の結果を得た。

#### 【0062】実施例2

実施例1において、樹脂例Aを樹脂例Bに変更する以外は、実施例1と全く同様の処方及び製造方法でトナー粒子を得た。以下、実施例1で用いたのと同じステアリン酸亜鉛粒子とシリカ微粒子とを同様に添加して現像剤を作製した。実写装置及び方法は実施例1と同様にして行った。その結果、常温常湿環境、高温高湿環境及び低温低湿環境のいずれも実施例1と同様に良好な実写結果を得た。定着性も定着強度、オフセット性とも問題がな

った。

#### 【0063】比較例1

実施例1の処方のうち、樹脂例Aを樹脂例Cに変更する以外は、実施例1と全く同様の処方及び製造方法でトナー粒子を得た。以下、実施例1で用いたのと同じステアリン酸亜鉛粒子とシリカ微粒子とを同様に添加して現像剤を作製した。実写装置及び方法は実施例1と同様にして行った。その結果、定着強度において、折り曲げ後のトナー層の剥離がやや認められ、実施例1と比べると性能的に劣っていた。

#### 【0064】比較例2

実施例1の処方のうち、樹脂例Eを樹脂例Dに変更する以外は、実施例1と全く同様の処方及び製造方法でトナー粒子を得た。以下、実施例1で用いたのと同じステアリン酸亜鉛粒子とシリカ微粒子とを同様に添加して現像剤を作製した。実写装置及び方法は実施例1と同様にして行った。その結果、定着での紙の裏汚れ現象が発生するようになり、実施例1に比べると性能的に劣っていた。

#### 【0065】比較例3

実施例1で作製したトナー粒子を用い、このトナー粒子100部に対して、 $D_{s50}$ が $7.0\mu\text{m}$ 、 $D_{s84}/D_{s16}$ が3.8であるステアリン酸亜鉛粒子を0.3部とヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された平均一次粒子径約 $10\text{nm}$ のシリカ微粒子0.6部とを添加する以外は、実施例1と同様にして現像剤を作製した。以下、実写評価は実写装置及び方法とも実施例1と同様にして行った。その結果、実写初期から大粒のカブリが発生し、画質上好ましくなかった。

#### 【0066】比較例4

実施例1で作製したトナー粒子を用い、このトナー粒子100部に対して、 $D_{s50}$ が $3.3\mu\text{m}$ 、 $D_{s84}/D_{s16}$ が6.4であるステアリン酸亜鉛粒子を0.3部とヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された平均一次粒子径約 $10\text{nm}$ のシリカ微粒子0.6部とを添加する以外は、実施例1と同様にして現像剤を作製した。以下、実写評価は実写装置及び方法とも実施例1と同様にして行った。その結果、実写初期においては良好な画質が得られたが、約3000枚以降画像濃度の低下が見られるようになり、画質上問題があった。

#### 【0067】実施例3

トナー粒子の $D_{t50}$ が $7.3\mu\text{m}$ である以外は、実施例1と全く同様の処方及び製造方法でトナー粒子を得た。以下、実施例1で用いたのと同じステアリン酸亜鉛粒子とシリカ微粒子とを同様に添加して現像剤を作製した。実写装置及び方法は実施例1と同様にして行った。その結果、常温常湿環境、高温高湿環境及び低温低湿環境のいずれも実施例1と同様に良好な結果を得た。

#### 【0068】実施例4

実施例1で作製したトナー粒子を用い、このトナー粒子

100部に対して、Ds50が4.7 $\mu$ m、Ds84/Ds16が3.7であるステアリン酸亜鉛粒子0.3部とヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された平均一次粒子径約30nmの球状のシリカ微粒子1.0部とを添加する以外は、実施例1と同様にして現像剤を作製した。以下、実写評価は実写装置及び方法とも実施例1と同様にして行った。その結果、常温常湿環境、高温高湿環境及び低温低湿環境のいずれも実施例1と同様に良好な結果を得た。

#### 【0069】実施例5

樹脂例A	70部
樹脂例E	30部
帯電制御剤 クロム含金アゾ染料 (ポントロンS-34、オリエント化学社製)	2部
マグネタイト磁性粉 (EPT-500、戸田工業社製)	60部
低分子量ポリプロピレン (ビスコール550P、三洋化成社製)	3部

製造は、上記の原材料を高流速流動式混合機で混合し、2軸押し出し機で熔融混練した後、ハンマーミルで粗粉碎し、機械式粉碎机クリプトロン(川崎重工社製)で微粉碎した後、ジグザグ分級機(アルピネ社製)で分級した。トナー粒子の平均粒径Dt50は9.4 $\mu$ mであった。

【0071】次に、実施例1で用いたのとシリカ微粒子とステアリン酸亜鉛粒子とを同様に外添して一成分現像剤を作製した。実写評価装置として、市販の磁性一成分現像方式を採用したプリンターを改造して用いた。このプリンターの感光体は、表面層にポリカーボネート樹脂が含有される直径30mm $\phi$ のドラム状の積層型OPCであり、クリーニング部材としてウレタンゴムのクリーニングブレードが感光体に接触押圧されている。また、

現像装置はマグネットが内包されたステンレス性の現像スリーブに対して、ウレタンゴム製のブレード(現像剤層形成部材)が押し当てられている。一方、定着機は熱ローラ方式であり、上ローラ(トナー接触面)がフッ素系樹脂で表面が形成され、下ローラはシリコン樹脂で表面が形成されており、上ローラには定着ランプが内蔵されていてローラ表面を約180℃に制御している。

【0072】次いで、この現像装置に約10000枚の印字が可能となるよう前記一成分現像剤を一定量供給する。以下、評価方法は、実施例1に準じて行った。その結果、評価結果は優秀であり、10000枚の実写を通じて、画像中抜け、画像濃度、カブリ等の画質は優秀であり、トナー飛散も問題なく良好であった。また、OPC上でのクリーニング不良や現像剤粒子等の融着現象が見られず、耐久性も十分であった。定着後の画像剥離もなく定着性は良好であり、オフセット現象も発生しなかった。また、高温高湿条件での実写においては、実使用上さほど問題のない程度の画像濃度の若干の低下が見られた他は、常温常湿環境での結果とほぼ同等の結果を得た。さらに、高温高湿条件での実写においても、常温常

実施例1で用いたトナー粒子100部に対して、実施例1で用いたステアリン酸亜鉛粒子0.3部とシリコンオイルで疎水化処理された平均一次粒子径約10nmのシリカ微粒子0.6部とを添加する以外は実施例1と同様にして現像剤を作製した。以下、実写評価は実写装置及び方法とも実施例1と同様にして行った。その結果、常温常湿環境、高温高湿環境及び低温低湿環境のいずれも実施例1と同様に良好な結果を得た。

#### 【0070】実施例6

10 以下に示す配合比により磁性一成分現像剤を得た。

70部
30部
2部

湿環境での結果とほぼ同等の結果を得た。

#### 【0073】

【発明の効果】本発明の一成分現像剤及びそれを用いる画像形成方法により、以下の効果が得られるので、その工業的利用価値は高い。

- (1) 画像の中抜けがない良好な画質が得られる。
- (2) 画像濃度が高くてカブリが少なく、シャープネスに優れた良好な画質が得られる。
- (3) トナー飛散がない。
- (4) OPC感光体への現像剤の固着や融着現象による汚染がない。
- (5) 各種の温度及び湿度の組合せ環境条件下でも画質変化が少ない。
- (6) 長期あるいは連続使用時においても画像濃度や画質変化が少なく耐久性、信頼性が高い。
- (7) 少ないトナー消費量で充分な画質が得られる。
- (8) 低エネルギーで定着でき、しかもオフセット現象による定着機汚染や画像汚染がない。

#### 【図面の簡単な説明】

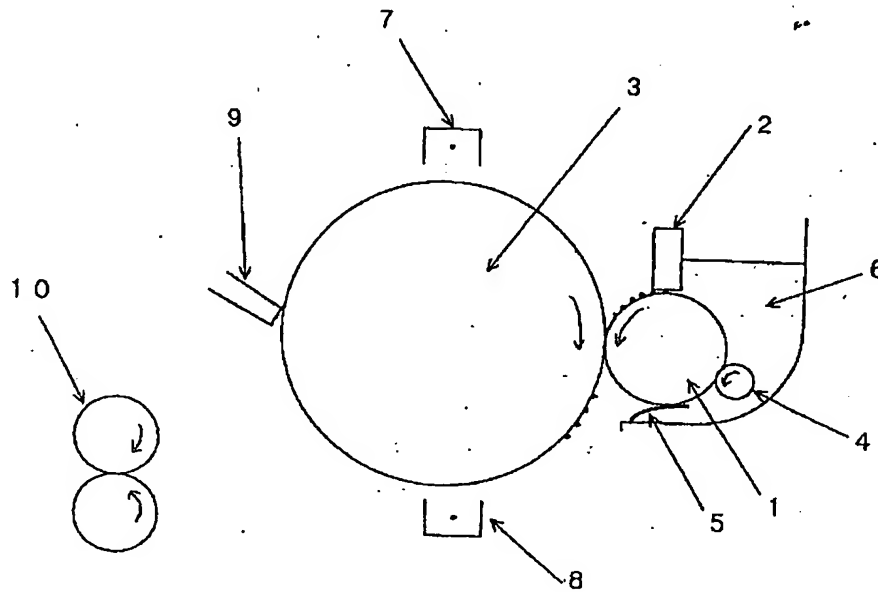
【図1】本発明に使用できる画像形成方法の一例を示す図。

【図2】本発明に使用できる画像形成方法の他の一例を示す図。

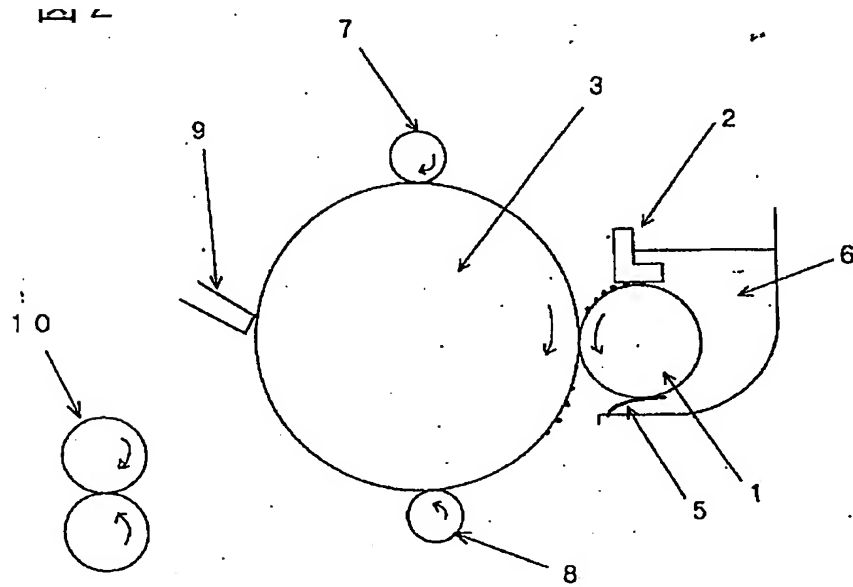
#### 【符号の説明】

- 1 現像スリーブ
- 2 現像剤層形成部材
- 3 感光体
- 4 接触部材
- 5 現像剤漏れ防止シール部材
- 6 一成分現像剤
- 7 感光体帯電部材
- 8 転写部材
- 9 クリーニング部材
- 10 定着機

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. °

G 0 3 G 15/08

識別記号

5 0 7

F I

G 0 3 G 9/08

3 6 1

3 7 1